

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 16 February 2001 (16.02.01)	
International application No. PCT/EP00/06035	Applicant's or agent's file reference PAT99184PCT
International filing date (day/month/year) 29 June 2000 (29.06.00)	Priority date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99)
Applicant REUTER, Hardy et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 20 December 2000 (20.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer A. Karkachi Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02498 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/44, (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen (DE).
C25D 13/10
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06035 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juni 2000 (29.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 30 060.7 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): REUTER, Hardy [DE/DE]; An der Vogelrute 28, D-48167 Münster (DE). SCHEMSCHAT, Dagmar [DE/DE]; Mertensheide 2, D-48165 Münster (DE). GROSSE-BRINKHAUS, Karl-Heinz [DE/DE]; Hagenstr. 90, D-48301 Nottuln (DE). HEIMANN, Ulrich [DE/DE]; Schlagholz 23, D-48165 Münster (DE). JOUCK, Walter [DE/DE]; Brandhoveweg 134, D-48167 Münster (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/02498 A1

(54) Title: ELECTRODEPOSITION BATH WITH WATER-SOLUBLE POLYVINYL ALCOHOL (CO)POLYMERS

(54) Bezeichnung: ELEKTROTAUHLACKBAD MIT WASSERLÖSLICHEN POLYVINYLALKOHOL(CO)POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of a water-soluble polyvinyl alcohol (co)polymer or a mixture of polyvinyl alcohol (co)polymers as an additive in aqueous electrodeposition baths, to electrodeposition baths that contain such a polyvinyl alcohol (co)polymer and to a method for coating an electroconductive substrate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wässrigen Elektrotacklackbädern, Elektrotacklackbäder mit einem Polyvinylalkohol(co)polymer sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines elektrisch leitfähigen Substrats.

Elektrotauchlackbad mit wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymeren

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft eine neue Verwendung von wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymeren, ein Polyvinylalkohol(co)polymere enthaltendes Elektrotauchlackbad sowie unter deren Verwendung hergestellte beschichtete Substrate.
- 10 Die Elektrotauchlackierung ist ein hinreichend bekanntes Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche elektrisch leitender Gegenstände (vergleiche dazu beispielsweise: Glasurit Handbuch Lacke und Farben, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1984, Seiten 374 bis 384 und Seiten 457 bis 462, sowie DE-A-35 18 732, DE-A-35 18 770, EP-A-0 040 090, EP-A-0 012 463, EP-A-0 259 181, EP-A-0 433 783 und EP-A-0
- 15 262 069). Das Verfahren wird zur Beschichtung von Objekten aus Metall, insbesondere zur Grundierung von Automobilkarosserien, oder auch zur Beschichtung leitfähiger Kunststoffe eingesetzt.

- Die bei der Elektrotauchlackierung verwendeten Lacke enthalten als Bindemittel in
- 20 der Regel aminogruppen- oder carboxylgruppenhaltige Kunstharze, wobei durch die Neutralisation der Amino- oder Carboxylgruppen eine Wasserdispergierbarkeit erzielt wird. Spezielle Anreibharze und gegebenenfalls weitere nicht wasserdispergierbare Bestandteile wie Polymere, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Additive und Hilfsstoffe können weitere Bestandteile der Elektrotauchlacke sein. Die in den
- 25 Elektrotauchlacken eingesetzten Vernetzungsmittel sind entweder nicht wasserdispergierbar oder können wasserdispergierbar sein, wobei die Elektrotauchlacke fremdvernetzend, oder auch selbstvernetzend oder unter Kondensation härtbar sind.

Durch Modifikation der Bindemittel, Auswahl der Vernetzer und Variation der

Zusammensetzung der Bestandteile des Elektrotauchlacks werden die Eigenschaften der Lackierung, wie z.B. Korrosionsschutz, Haftung und Verlauf beeinflusst. So sind insbesondere Elektrotauchlacke bekannt, bei denen durch Zusatz von Polymer-Mikroteilchen oder suspendierten bzw. eindispersierten Polymerpulvern der

5 Korrosionsschutz, speziell an Kanten, der Verlauf günstig beeinflusst werden soll.

So wird in der EP-A-0 259 181 empfohlen, die an Kanten des lackierten Substrats zu beobachtende erhöhte Anfälligkeit gegenüber Korrosion aufgrund einer unzureichend dicken Lackschicht durch Zusatz von Polymer-Mikrogelen zu beheben, wobei z.B.

10 Poly(meth)acrylat-Copolymerisate in Kombination mit ethylenisch ungesättigten Vinylverbindungen Bestandteil solcher Mikrogele sein können.

Nachträglich zusetzbare Mikrogel-Dispersionen auf Basis von Epoxy-Amin-Addukten zeichnen sich durch ihre gute Verträglichkeit und hohe Wirksamkeit als

15 Kantenschutz-Additive aus, wie in EP 0626 000 beschrieben.

In DE-B-26 50 611, EP-A-0 052 831, DE-A-39 40 782, EP-A-0 433 783, SU-A-436890, JP-A-53094346, JP-A-79028410 und JP-A-0624820 werden Elektrotauchlack-Beschichtungsmittel mit suspendierbaren oder eindispersierbaren

20 Kunststoffpulvern beschrieben, welche überwiegend frei von ionischen Gruppen sind, gegebenenfalls beim Einbrennen schmelzen können, unvernetzt oder vernetzt sind, wobei die Beschichtungsmittel zusätzlich die für Elektrotauchlackierungen typischen wasserdispersierbaren Kunstharze enthalten. Die Teilchengrößen solcher Kunststoffpulver können hierbei deutlich die Teilchengrößen der

25 wasserdispersierbaren Kunstharze bekannter Elektrotauchlacke überschreiten: der durchschnittliche Teilchendurchmesser in der JP-A-0624820 liegt bei 1 bis 50 Mikrometer, in der DE-A-39 40 782 bzw. EP-A-0 433 783 bei 0,1 bis 100 Mikrometer.

Der Zusatz der in den EP-A-0 259 181, DE-B-26 50 611, EP-A-0 052 831, EP-A-0 433 783, SU-A-436890, JP-A-53094346, JP-A-79028410 und JP-A-0624820 beschriebenen Polymerteilchen zu wäßrigen Elektrottauchlacken führt in manchen Fällen zu Verbesserung der Kantenabdeckung. Dahingegen ist der Korrosionsschutz
5 der abgeschiedenen Elektrottauchlackfilme, speziell an den Kanten, trotz der verbesserten Kantenabdeckung unzureichend.

Nachteilige Nebeneffekte der Zugabe von Kunststoffpulver sind eine Verschlechterung des Umgriffs der Elektrottauchlacke, der Haftung zum Substrat
10 und/oder zu nachfolgenden Beschichtungen, wie überlackierte Lackschichten oder PVC-Unterbodenschutz, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wie Flexibilität, Dehnbarkeit, Bruch- und Schlagfestigkeit, schlechtere Fließeigenschaften und eine drastische Verschlechterung des Verlaufs.

15 Ein weiterhin wesentlicher Nachteil der in den Patentschriften EP-A-0 259 181, DE-B-26 50 611, EP-A-0 052 831, EP-A-0 433 783, SU-A-436890, JP-A-53094346, JP-A-79028410, JP-A-0624820, SU-A-661637, SU-A-998592 und SU-A-310952 beschriebenen wäßrigen und nicht-wäßrigen Formulierungen ist die mangelhafte Stabilität der Lacke, die zur Sedimentation neigen. Dabei kann es in wäßrigen
20 Elektrottauchlacken zur massiven Belegung der Ultrafiltrationsmembran mit grobteiligen Kunststoffteilchen kommen.

Die Stabilitätsnachteile der Lacke werden behoben, indem Copolymerisate mit Vinylacetal-, Vinylalkohol- und Ethyleneinheiten direkt in die Harze eingebunden
25 werden, bsw. durch Pfropfreaktion, wie in DE 196 18 379 beschrieben.

Dabei ist ein Anteil über 10 Gew.-% von Polymerharz notwendig, um eine ausreichende Kantenabdeckung zu erzielen.

Die Einarbeitung von Kunststoffpulver oder Mikrogelen erfordert Anteile im Prozentbereich, wobei der Verlauf z.T. drastisch verschlechtert wird.

Wesentlich wirkungsvoller, auch bei geringen Konzentrationen wie 500 ppm, im Elektrotauchlack sind wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, (EP 0640 700). Die Wirksamkeit ist aber nicht von Dauer, da ein Abbau des Polymeren
5 stattfindet.

Polyvinylalkohole werden mannigfaltig in Lacken eingesetzt, insbesondere als Suspensionsstabilisatoren bei der Polymerisation von Vinylmonomeren. Während der Einsatz von Polyvinylalkoholen als Komplexbildner und Suspensionsstabilisator in
10 der Vorbehandlung von Eisen-, Stahl, Zink- und Aluminiumblechen in Kombination mit Chromaten bzw. Fluorverbindungen bekannt ist (J 73008702, WO 9627034), insbesondere die elektrophoretische Abscheidung von Metallsuspensionen, wie Aluminium (SU 738334, J-A-111201), Metalloxid-Suspensionen, wie bsw. Chrom-, Aluminium-, Titan- und Zirkoniumoxid (J-A-111201, SU 493817), Metallsalz-
15 Suspensionen, wie Blei-, Zink- oder Kupfersalzen (SU 436890, SU 511392, SU 054452, WO 9208168), sowie direkter Abscheidung von Metallen, wie Blei (SU 321265), beschränkt sich der direkte Einsatz in Elektrotauchlacken auf eine nachträgliche Behandlung des abgeschiedenen Films durch Kontakt mit einer wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung und anschließender Einbrennung. Durch diese
20 nachträgliche Behandlung wird ein mattierender Effekt (JP 56044799) erzielt, bzw. Oberflächendefekte, wie Krater, verringert (DE 4303787).

Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde, ein Elektrotauchlackbad anzugeben, welches Überzüge ergibt, die allen Anforderungen
25 hinsichtlich Kantenschutz und Kontaminationsfestigkeit, insbesondere gegenüber Ölen, genügen und gleichzeitig mit wenig Aufwand herstellbar und langzeitstabil sind.

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung die Verwendung eines

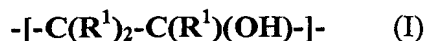
wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wäßrigen Elektrotauchlackbädern.

Wäßrige Elektrotauchlackbäder enthalten nur wenig oder gar keine organischen
5 Lösungsmittel.

Der Ausdruck wasserlöslich meint einen echten Lösungsvorgang in Wasser und nicht eine Dispersion von partikulären Einheiten auf supermolekularer Ebene. Vorzugsweise wird das Polyvinylalkohol(co)polymer in wäßriger Lösung als Additiv
10 zubereitet, ggf. mit üblichen Lackzusatzstoffen, und die wäßrige Lösung dem Elektrotauchlackbad zugegeben. Der Ausdruck "Additiv" definiert, daß das Polyvinylalkohol(co)polymer als molekular selbstständige Einheit im Elektrotauchlackbad vorliegt und insbesondere nicht reaktiv in ein Bindemittel, Harz oder dergleichen eingebunden ist. Diese Definition schließt selbstverständlich nicht
15 aus, daß das Polyvinylalkohol(co)polymer in einem abgeschiedenen Überzug reaktiv in die weiteren Bestandteile des abgeschiedenen Überzuges eingebunden wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff Polyvinylalkohol(co)polymer ein statistisches Copolymer oder Blockcopolymer,
20 welches Polymerbausteine der allgemeinen Formel I enthält, oder ein Homopolymer, welches aus Polymerbausteinen der allgemeinen Formel I besteht, wobei erfindungsgemäß die Polyvinylalkoholcopolymeren von Vorteil sind, und deshalb bevorzugt angewandt werden.

25



In den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkohol(co)polymeren können die Polymerbausteine I Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-verknüpft sein. Vorteilhafterweise sind die Polymerbausteine I in weitaus überwiegendem Maße

Kopf-Schwanz-verknüpft.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable R^1 für Wasserstoffatome oder für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-,
5 Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

10

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

15

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

20

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl-, Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

25

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

5

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino.

20

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn es sich bei den Resten R^1 weitaus überwiegend um Wasserstoffatome handelt, d. h., daß die anderen Reste R^1 nur in einem untergeordneten Anteil vorhanden sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bezeichnet der Begriff "untergeordneter Anteil" einen Anteil, der das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Polyvinylalkohol(co)polymere, insbesondere ihre Wasserlöslichkeit, in vorteilhafter Weise variiert und nicht verschlechtert oder gar völlig verändert. Besondere Vorteile resultieren, wenn es sich bei den Resten R^1 ausschließlich um Wasserstoffatome handelt, d. h., daß sich die Polymerbausteine I von dem hypothetischen Polyvinylalkohol ableiten. Demgemäß

25

werden Polyvinylalkohol(co)polymere, die diese Polymerbausteine I enthalten, besonders bevorzugt verwendet.

Neben den Polymerbausteinen I enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden
5 Polyvinylalkoholcopolymeren insbesondere noch Polymerbausteine der allgemeine Formel II:



10 In der allgemeinen Formel II haben die Reste R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung, wobei auch hier Wasserstoffatome von besonderem Vorteil sind und deshalb besonders bevorzugt angewandt werden. Die Reste R^2 stehen für Alkylreste mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl, besonders bevorzugt
15 Methyl. Demgemäß leiten sich die besonders bevorzugten Polymerbausteine II von Vinylacetat ab. Hierbei können die Polymerbausteine II Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-verknüpft sein. Vorteilhafterweise sind die Polymerbausteine II in weitaus überwiegendem Maße Kopf-Schwanz-verknüpft.

20 Darüber hinaus können die Polyvinylalkoholcopolymeren noch weitere übliche und bekannte ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester,
- 25 - Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das

mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinsich ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind,

- 5 - Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen,
- 10 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül,
- 15 - cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien, insbesondere Ethylen,
- (Meth)Acrylsäureamide
- 20 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie die Glycidylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe,
- 25 - Nitrile,
- Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide, N-Vinylpyrrolidon oder Vinylether,

- Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester.

Sofern diese Monomeren mit verwendet werden, sind sie in den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkoholcopolymeren nur in einem untergeordneten Anteil
5 enthalten, wobei dieser Begriff auch hier in dem vorstehend erläuterten Sinne angewandt wird. Von diesen Monomeren bieten die acyclischen Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen, insbesondere Ethylen, besondere Vorteile und werden deshalb im Bedarfsfall bevorzugt verwendet.

10 Vorteilhafterweise weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkohol(co)polymeren einen Polymerisationsgrad von 100 bis 20.000, bevorzugt 200 bis 15.000, besonders bevorzugt 300 bis 12.000 und insbesondere 400 bis 10.000 auf.

15 Vorteilhafterweise liegt der Gehalt an Polymerbausteinen I in den Polyvinylalkoholcopolymeren bei 50 bis 99,9, bevorzugt 60 bis 99,9, besonders bevorzugt 70 bis 99 und insbesondere 80 bis 99 Mol-%.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bieten die Polyvinylalkoholcopolymere, die
20 die besonders vorteilhaften Polymerbausteine I und II enthalten ganz besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Diese Polyvinylalkoholcopolymeren werden von der Fachwelt auch kurz als Polyvinylalkohole bezeichnet.

25 Bekanntermaßen sind die Polyvinylalkohole nicht durch direkte Polymerisationsverfahren zugänglich, sondern werden über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt. Besonders vorteilhafte, handelsübliche Polyvinylalkohole weisen Molekulargewichte von 10.000 bis 500.000 Dalton, vorzugsweise 15.000 bis 320.000 Dalton und insbesondere 20.000 bis

300.000 Dalton auf. Ganz besonders vorteilhafte, handelsübliche Polyvinylalkohole weisen dabei einen Hydrolysegrad von 98 bis 99 oder 87 bis 89 Mol-% auf.

Der Vinylalkoholanteil läßt sich beispielsweise indirekt über die Esterzahl nach DIN 53401 bestimmen, nämlich indem der verbleibende Anteil an Vinylacetat nach der Hydrolyse mittels der Esterzahl ermittelt wird.

Die Wasserlöslichkeit dieser Polyvinylalkohole kann durch die nachträgliche polymeranaloge Modifizierung mit Aldehyden in einem weiten Bereichen variiert werden. Bekanntermaßen bilden sich bei dieser Umsetzung cyclische Acetale. Beispiele geeigneter acetalisierter Polyvinylalkohole sind aus der Patentschrift DE-A-196 18 379 bekannt.

Überraschenderweise wird mit dem Zusatz des einfach herstellbaren und auf einfache Weise als Additiv dem Elektrotauchlackbad unmittelbar zugebbaren Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere Polyvinylalkoholen, in allen Anforderungen genügender Kantenschutz und eine sehr gute Kontaminationsbeständigkeit, insbesondere gegen Öl, erreicht. Ebenso ist der Verlauf hervorragend. Es hat sich zudem gezeigt, daß nur sehr geringe Mengen an Polyvinylalkohol(co)polymer als Zusatz benötigt werden, was zudem zu einem beachtlichen Kostenvorteil gegenüber den den Kantenschutz verbessernden Zusätzen aus dem Stand der Technik führt.

Im Rahmen der Erfindung ist es vorteilhaft, wenn der Anteil an Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere Polyvinylalkoholen, in dem Elektrotauchlackbad 2 bis 10.000 ppm vorzugsweise 20 bis 5.000 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrotauchlackbads, beträgt. Wenn das Elektrotauchlackbad Pigmente (anorganisch) in einem Anteil von mehr als 10%, bezogen auf den Festkörper des Elektrotauchlackbades, aufweist, so genügt meist der

Zusatz in einer Menge von 2 bis 3.000 insbesondere 300, bis 1.500 ppm.

Die erfindungsgemäße Verwendung ist im Rahmen aller üblichen anodischen (ATL) oder kathodischen (KTL) Elektrotauchlackbäder (ETL) vorteilhaft.

5

Diese Elektrotauchlackbäder sind wäßrige Beschichtungsstoffe (ETL) mit einem Feststoffgehalt von insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Der Feststoff der erfindungsgemäßen ETL besteht aus

10

(A) üblichen und bekannten Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen (a1) sowie zur chemischen Vernetzung befähigte funktionelle Gruppen (a2) tragen, wobei sie fremd- und/oder selbstvernetzend, insbesondere aber fremdvernetzend, sind;

15

(B) gegebenenfalls Vernetzungsmitteln, die komplementäre funktionelle Gruppen (b1) tragen, die mit den funktionellen Gruppen (a2) chemische Vernetzungsreaktionen eingehen können, und dann obligatorisch angewandt werden, wenn die Bindemittel (A) fremdvernetzend sind;

20

(C) übliche und bekannte Lackadditive sowie

(D) die vorstehend im Detail beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere Polyvinylalkohole.

25

Sind die Vernetzungsmittel (B) und/oder deren funktionellen Gruppen (b1) bereit in die Bindemittel (A) eingebaut, spricht man von Selbstvernetzung.

Als komplementäre funktionelle Gruppen (a2) der Bindemittel (A) kommen vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen, und als komplementäre funktionellen Gruppen (b1) vorzugsweise Anhydrid-, Carboxy-,
5 Epoxy-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, insbesondere aber blockierte Isocyanatgruppen in Betracht.

Beispiele geeigneter ionischer oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle
10 Gruppen (a1) der Bindemittel (A) sind

(a11) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen

15 oder

(a12) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen.

20 Die Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen (a11) werden in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken (KTL) verwendet, wogegen die Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen (a12) in anodischen Elektrotauchlacken (ATL) angewandt werden.

25 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a11), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynguppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a11) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber quaternäre Ammoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a12), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a12) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Die Auswahl der Gruppen (a11) oder (a12) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen mit den funktionellen Gruppen (a2), die mit den Vernetzungsmitteln (B) reagieren können, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (a11) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (a12) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise

Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

5

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a11) oder (a12) des Bindemittels (b1) neutralisiert werden.

- 10 Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für ATL sind aus der Patentschrift DE-A-28 24 418 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Polyester, Epoxydharzester, Poly(meth)acrylate, Maleinatöle oder Polybutadienöle mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10.000 Dalton und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g.

15

- Beispiele geeigneter KTL sind aus den Patentschriften EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US-A-3,922,253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199 oder EP-A-476 514 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um
- 20 primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amino- oder Ammoniumgruppen und/oder tertiäre Sulfoniumgruppen enthaltende Harze (A) mit Aminzahlen vorzugsweise zwischen 20 und 250 mg KOH/g und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht vongsweise 300 bis 10.000 Dalton. Insbesondere werden
- Amino(meth)acrylatharze, Amonoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen
- 25 Doppelbindungen, Aminoepoxiharze mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte.

Erfindungsgemäß werden KTL und die entsprechenden Elektrotauchbäder bevorzugt verwendet.

Vorzugsweise enthalten die ETL Vernetzungsmittel (B).

5

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind blockierte organische Polyisocyanate, insbesondere blockierte sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, blockierten Isocyanatgruppen.

10

Bevorzugt werden zu ihrer Herstellung Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob
15 modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie,
20 Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind auch die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

25 Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder

cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan
5 (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

10

Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- 15 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -
20 Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 25 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether,

- Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether,
Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure,
Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol,
Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-
5 Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 10 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 15 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 20 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 25 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;

- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 5 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 10 xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

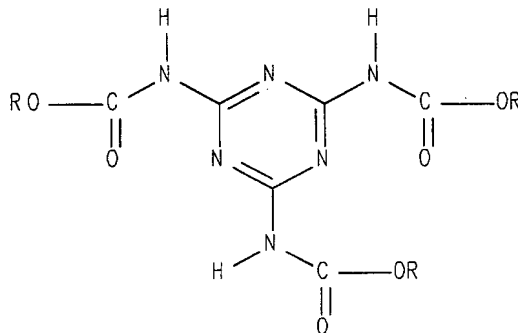
Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester, Dimethylpyrazol und Succinimid oder Butyldiglykol und Trimethylolpropan.

15

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (B) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der

20 Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

25 Als Vernetzungsmittel (B) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) der allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

5

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

10

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

15

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Aminoplastharze, beispielsweise Melamin-, Guanamin-, Benzoguanamin- oder Harnstoffharze. Dabei kommen auch die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder
20 Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for

the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind beta-Hydroxyalkylamide
5 wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Verbindungen mit im Mittel
mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise
10 Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;

Die Menge der Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff
15 oder ETL kann breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (B) und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel (A) vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen (a2) sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel (B) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls
20 unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise ist das Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des
25 weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A) so zu wählen, daß in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff das Verhältnis von funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) und funktionellen Gruppen (a2) im Bindemittel (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff oder ETL kann lackübliche Additive (C) in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Additive (C) sind

- 5 - organische und/oder anorganische Pigmente, Korrosionsschutzpigmente und/oder Füllstoffe wie Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel, organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl, Titandioxid, Ruß,
10 Eisenoxid, Zinkphosphat oder Bleisilikat; diese Additive können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäße ETL eingearbeitet werden, wobei als Reibharze die vorstehend beschriebenen Bindemittel (A) in Betracht kommen;
- Radikalfänger;
15
- organische Korrosionsinhibitoren;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie anorganische und organische Salze und Komplexe des Zinns, Bleis, Antimons, Wismuts, Eisens oder Mangans,
20 vorzugsweise organische Salze und Komplexe des Wismuts und des Zinns, insbesondere Wismutlactat, -ethylhexanoat oder -dimethylolpropionat, Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinndilaurat ;
- Slipadditive;
25
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;

- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;
5
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- 10 - Haftvermittler;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
15
- Flammenschutzmittel;
- organische Lösemittel;
- 20 - niedermolekulare, oligomere und hochmolekulare Reaktivverdünner, die an der thermischen Vernetzung teilnehmen können, insbesondere Polyole wie Tricyclodecandimethanol, dendrimere Polyole, hypervverzweigte Polyester, Polyole auf der Basis von Metatheseoligomeren oder verzweigten Alkanen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül;
- 25 - Antikratermittel;

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Erfindung lehrt schließlich ein Verfahren zum Lackieren elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem (1) das elektrisch leitfähige Substrat in ein Elektrotauchlackbad gemäß der vorstehenden Ausführungen getaucht wird, (2) das Substrat als Kathode oder Anode, vorzugsweise als Kathode, geschaltet wird, (3) durch Gleichstrom ein Film auf dem Substrat abgeschieden wird, (4) das lackierte Substrat aus dem Elektrotauchlackbad entfernt wird, (5) der abgeschiedene Lackfilm eingebrannt wird und, (6) optional, anschließend an die Stufe (5) ein Füller, ein Steinschlagschutzlack und ein Unidecklack oder alternativ ein Basislack und ein Klarlack appliziert und eingebrannt werden, wobei der Basislack und der Klarlack vorzugsweise nach dem Naß-in-naß-Verfahren appliziert und eingebrannt werden.

Beispiele

1. Herstellung der Vernetzungsmittel (B)

1.1 Herstellung des Vernetzungsmittels (B1)

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 10552 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/eq (Lupranat®, Fa. BASF/ Deutschland; NCO-Funktionalität ca. 2,7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 18 Teile Dibutylzinndilaurat zu und tropft 9498 Teile Butyldiglykol mit einer solchen Geschwindigkeit zu, daß die Produkttemperatur unter 60°C bleibt. Gegebenenfalls muß gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe wird die Temperatur weitere 60 min bei 60°C gehalten und ein

NCO-Equivalentgewicht von 1120 g/eq bestimmt (bezogen auf Festanteile). Nach Anlösung in 7768 Teilen Methylisobutylketon werden 933 Teile geschmolzenes Trimethylolpropan in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß eine Produkttemperatur von 100°C nicht überschritten wird. Nach Zugabeende läßt man
5 weitere 60 min nachreagieren. Bei der nachfolgenden Kontrolle sind keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar. Man kühlt auf 65°C ab und verdünnt gleichzeitig mit 965 Teilen n-Butanol und 267 Teilen Methylisobutylketon.

Der Feststoffgehalt liegt bei 70,1 % (1 h bei 130°C).

10

1.2 Herstellung des Vernetzungsmittels (B2)

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und
15 Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 12208 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/eq (Lupranat®, Fa. BASF / Deutschland; NCO-Funktionalität ca. 2,7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 8 Teile Dibutylzinndilaurat zu und
20 tropft 10499 Teile Butyldiglykol mit einer solchen Geschwindigkeit zu, daß die Produkttemperatur unter 60°C bleibt. Gegebenenfalls muß gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe wird die Temperatur weitere 60 min bei 60°C gehalten und ein NCO-Equivalentgewicht von 887 g/eq bestimmt (bezogen auf Festanteile). Nach Anlösung in 4500 Teilen Methylisobutylketon werden 1293 Teile geschmolzenes
25 Trimethylolpropan in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß eine Produkttemperatur von 100°C nicht überschritten wird. Nach Zugabeende läßt man weitere 60 min nachreagieren. Bei der nachfolgenden Kontrolle sind keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar. Man kühlt auf 65°C ab und verdünnt gleichzeitig mit 599 Teilen n-Butanol und 893 Teilen Methylisobutylketon.

Der Feststoffgehalt liegt bei 80,5 % (1 h bei 130°C).

5 2. **Herstellung des Vorprodukts (Lösung von Diethylentriamin-
diketimin in Methylisobutylketon)**

Aus einer 70-gewichtsprozentigen Lösung von Diethylentriamin in Methylisobutylketon wird bei 110 - 140°C das Reaktionswasser azeotrop ausgekreist.

10 Anschließend wird mit Methylisobutylketon verdünnt bis die Lösung ein Aminequivalentgewicht von 127 aufweist.

15 3. **Herstellung wäßriger Dispersionen, die kathodisch abscheidbare Harze
(A) und ein Vernetzungsmittel (B) enthalten**

3.1 Herstellung der wässrigen Bindemittel-Dispersion (A/B1)

20 In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 6150 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 zusammen mit 1400 Teilen Bisphenol A, 335 Teilen Dodecylphenol, 470 Teilen p-Kresol und 441 Teilen Xylol unter Stickstoffatmosphäre auf 125°C aufgeheizt und 10 min gerührt.

25 Anschließend heizt man auf 130°C und gibt 23 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zu. Bei dieser Temperatur wird der Reaktionsansatz gehalten, bis das EEW einen Wert von 880 g/eq erreicht hat.

Man gibt nun eine Mischung von 7097 Teilen des Vernetzungsmittels (B) und 90

Teilen des Additivs K2000 (Polyether, Fa. Byk Chemie / Deutschland) hinzu und hält bei 100°C.

Eine halbe Stunde danach werden 211 Teile Butylglykol und 1210 Teile Isobutanol zugesetzt.

5

Unmittelbar anschließend wird eine Mischung von 467 Teilen des Vorprodukts gemäß. 2. (Diethylentriamin-diketimin in Methylisobutylketon) und 520 Teilen Methylethanolamin und in den Reaktor gegeben und der Ansatz auf 100°C temperiert. Nach einer weiteren halben Stunde erhöht man die Temperatur auf 105°C

10 und gibt 159 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin zu.

75 Minuten nach Aminzugabe setzt man 903 Teile Plastilit® 3060 (Propylenglykolverbindung, Fa. BASF / Deutschland) zu, verdünnt mit 522 Teilen Propylenglycolphenylether (Mischung aus 1-Phenoxy-2-propanol und 2-Phenoxy-1-propanol, Fa. BASF / Deutschland), und kühlt gleichzeitig rasch auf 95°C ab.

Nach 10 min werden 14821 Teile des Reaktionsgemischs in ein Dispergiergefäß überführt. Dort gibt man portionsweise unter Rühren 474 Teile Milchsäure (88%ig in Wasser), gelöst in 7061 Teilen deionisiertem Wasser zu. Anschließend wird 20 min homogenisiert, bevor mit weiteren 12600 Teilen entionisiertem Wasser in kleinen Portionen weiter verdünnt wird.

20

Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch deionisiertes Wasser ersetzt.

25 Die Dispersion (A/B1) besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt: 33,8 % (1 Std. bei 130°C)

29,9 % (1/2 Std. bei 180°C)

Basengehalt: 0,71 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)

Säuregehalt: 0,36 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
pH: 6,3
Teilchengröße: 116 nm
(Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

5

3.2 Herstellung der wässrigen Bindemittel-Dispersion (A/B2)

Die Herstellung der Bindemittel-Dispersion (A/B2) erfolgt völlig analog zur
10 Bindemittel-Dispersion (A/B1), jedoch werden unmittelbar nach Verdünnung mit
Propylenglycolphenylether 378 Teile K-KAT® XP 348 (Bismuth-2-ethylhexanoat;
25% Bismuth, Fa. King Industries, USA) unter Rühren der organischen Stufe
zugemischt. Nach Abkühlung werden völlig analog zu (A/B1) 14821 Teile des
Reaktionsgemischs dispergiert:

15

Die Dispersion (A/B2) besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt: 33,9 % (1 Std. bei 130°C)
30,1 % (1/2 Std. bei 180°C)
20 Basengehalt: 0,74 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
Säuregehalt: 0,48 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
pH: 5,9
Teilchengröße: 189 nm
(Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

25

3.3 Herstellung der wässrigen Bindemittel-Dispersion (A/B3)

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und

Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 6824 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 zusammen mit 1984 Teilen Bisphenol A, 2527 Teilen ethoxyliertem Bisphenol A mit einer OH-Zahl von 222 (Dianol® 265, Fa. Akzo / Niederlande) und 597 Teilen Methylisobutylketon
5 unter Stickstoffatmosphäre auf 130°C aufgeheizt. Dann werden 16 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben, auf 150°C aufgeheizt und ca. 30 min bei einer Temperatur zwischen 150 und 190°C gehalten. Dann wird auf 140°C heruntergekühlt. Danach werden 21 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben und die Temperatur solange gehalten, bis das EEW einen Wert von 1120 g/eq erreicht hat.

10

Nun gibt man 10113 Teilen des Vernetzungsmittels (B2) zu und erniedrigt die Temperatur auf 100°C. Anschließend wird eine Mischung aus 634 Teilen des Vorprodukts (Diethylentriamin-diketimin in Methylisobutylketon; vgl. Punkt 2.) und 597 Teilen Methylethanolamin und in den Reaktor gegeben und die
15 Reaktionsmischung für eine Stunde bei 115°C gehalten, bis eine Viskosität von ca. 6 dPa.s erreicht ist (50%ige Anlösung in Methoxypropanol, Kegel/Platte-Viskosimeter bei 23°C). Dann werden 648 Teile Propylenglycolphenylether (Mischung aus 1-Phenoxy-2-propanol und 2-Phenoxy-1-propanol, Fa. BASF / Deutschland) zugegeben.

20 Nach 10 min wird die gesamte Reaktionsmischung in ein Dispergiergefäß überführt. Dort gibt man portionsweise unter Rühren 609 Teile Milchsäure (88%ig in Wasser) und 152 Teile Emulgatormischung (Mischung aus 1 Teil Butylglykol und 1 Teil eines tertiären Acetylglykols (Surfynol 104, Fa. Air Products / USA)), gelöst in 30266 Teilen entionisiertem Wasser, zu.

25

Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch deionisiertes Wasser ersetzt.

Die Dispersion (A/B3) besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt:	37,0 % (1 Std. bei 130°C)
	34,1 % (1/2 Std. bei 180°C)
Basengehalt:	0,53 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
5 Säuregehalt:	0,32 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
pH:	6,6
Teilchengröße:	150 nm
(Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)	

10

4. Herstellung wässriger Lösungen von Polyvinylalkohol(co)polymeren (D)

4.1 Herstellung einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol-co-vinyl- 15 acetat) (D1)

Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat):

Mowiol® 47-88, Fa. Clariant / Deutschland

20 Gewichtsmittlere Molmasse: 228 000 Dalton (*)

Polyvinylalkohol-Gehalt: 89,2%

Polyvinylacetat-Gehalt: 10,8% (**)

(*) Gewichtsmittlere Molmasse über Lichtstreuung (+ 15% Fehler) nach
Reacetylierung: 5g Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) werden 24 Stunden mit
25 75ml Reacetylierungsagens (Pyridin / Essigsäureanhydrid / Essigsäure = 1 :
10 : 10) auf 100°C erhitzt; Umfällung aus Methanol in Wasser).

(**) berechnet aus Esterzahl nach DIN 53401

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und

Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 28491 Teile entionisiertes Wasser bei Raumtemperatur vorgelegt. In das vorgelegte Wasser werden kontinuierlich 1500 Teile Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) als feines Granulat eingerührt und anschließend unter Rühren auf 80°C aufgeheizt.

- 5 Nach Erreichen von 80°C wird das Gemisch unter Rühren zwei Stunden gehalten, wobei das Polymer vollständig gelöst ist. Darauf erfolgt Abkühlung auf 35°C.

Die viskose Lösung wird mit 9 Teilen Parmetol® K40 (Fa. Schülke und Mayr / Deutschland) gegen Bakterienbefall stabilisiert.

- 10 Der Feststoffgehalt der Lösung liegt bei 5,0 % (1 h bei 130°C).

4.2 Herstellung einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen) (D2)

15

Poly(vinylacetat-co-ethylen):

Laborprodukt, Fa. BASF AG, Deutschland

Gewichtsmittlere Molmasse: 239 000 Dalton (*)

- 20 Polyvinylacetat-Gehalt: 92,8% (**)

Polyethylen-Gehalt: 7,2%

(*) Gewichtsmittlere Molmasse über Lichtstreuung (+ 15% Fehler)

(**) berechnet aus Esterzahl nach DIN 53401

- 25 In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer ausgerüstet ist, werden 1000 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge auf 50°C erwärmt. Unter Rühren wird innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von Poly(ethylen-co-vinylacetat) in Methanol (300g in 2000 ml Methanol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man 30 Minuten nachreagieren und isoliert den

ausgefallenen Niederschlag, wäscht mit Methanol alkalifrei und trocknet im Vakuum bei ca. 40°C.

Das gebildete Produkt wurde charakterisiert:

5

Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen):

Gewichtsmittlere Molmasse: 215 000 Dalton (*)

Polyvinylalkohol-Gehalt: 83,3%

Polyvinylacetat-Gehalt: 9,5% (**)

10 Polyethylen-Gehalt: 7,2%

(*) Gewichtsmittlere Molmasse über Lichtstreuung (+ 15% Fehler) nach Reacetylierung: 5g Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen) werden 24 Stunden mit 75ml Reacetylierungsagens (Pyridin / Essigsäureanhydrid / Essigsäure = 1 : 10 : 10) auf 100°C erhitzt; Umfällung aus Methanol in Wasser).

15

(**) berechnet aus Esterzahl nach DIN 53401

Analog zum Vorgehen in Pkt. 4.1 wird eine wässrige Lösung von Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen) hergestellt.

20

Der Feststoffgehalt der Lösung liegt bei 5,0 % (1 h bei 130°C).

5. Herstellung der Pigmentpasten

25

5.1 Herstellung der grauen Pigmentpaste (P1)

5.1.1 Herstellung einer Reibharzlösung mit tertiären Ammoniumgruppen

Gemäß EP 0 505 445 B1, Beispiel 1.3, wird eine organisch-wässrige Reibharzlösung hergestellt, indem man in der ersten Stufe in einem Edelstahlreaktionsgefäß 2598 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) 188 g/eq), 787 Teile Bisphenol-A, 603 Teile Dodecylphenol und 206 Teile Butylglykol in
5 Gegenwart von 4 Teilen Triphenylphosphin bei 130°C bis zu einem EEW von 865 g/eq reagieren läßt. Während des Abkühlens wird mit 849 Teilen Butylglykol und 1534 Teilen D.E.R.® 732 (Polypropylenglykoldiglycidylether, Fa. DOW Chemical, USA) verdünnt und bei 90°C mit 266 Teilen 2,2'-Aminoethoxyethanol und 212 Teilen N,N-Dimethylaminopropylamin weiterreagiert. Nach 2 Stunden ist die
10 Viskosität der Harzlösung konstant (5,3 dPa.s; 40%ig in Solvenon® PM (Methoxypropanol, Fa. BASF / Deutschland); Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C). Man verdünnt mit 1512 Teilen Butylglykol und teilneutralisiert die Basengruppen mit 201 Teilen Eisessig, verdünnt weiter mit 1228 Teilen entionisiertem Wasser und trägt aus.

15

Man erhält so eine 60%ige wässrig-organische Harzlösung, deren 10%ige Verdünnung einen pH von 6,0 aufweist.

Die Harzlösung wird in direkter Form zur Pastenherstellung eingesetzt.

20

5.1.2 Herstellung der Pigmentpaste

Dazu werden zunächst 1897 Teile Wasser und 1750 Teile der vorstehend
25 beschriebenen Harzlösung vorgemischt. Nun werden 21 Teile Disperbyk® 110 (Fa. Byk-Chemie GmbH/ Deutschland), 14 Teile Lanco Wax® PE W 1555 (Fa. Langer & Co. / Deutschland), 42 Teile Ruß, 420 Teile Aluminium-Hydro-Silikat ASP 200 (Fa. Langer & Co. / Deutschland), 2667 Teile Titandioxid TI-PURE® R.900 (Fa. DuPont, USA) und 189 Teile Di-n-butylzinnoxid zugegeben. Die Mischung wird 30 min lang

unter einem schnellaufenden Dissolverrührwerk vordispersiert. Anschließend wird die Mischung in einer Laborkleinsmühle (Motor Mini Mill, Fa. Eiger Engineering Ltd., Great Britain) während 1 bis 1,5 h bis zu einer Hegmann-Feinheit von kleiner/gleich 12 μm dispersiert und mit weiterem Wasser auf Festkörper eingestellt.

5

Es wird eine entmischungsstabile Pigmentpaste P1 erhalten.

Feststoffgehalt: 60,0 % (1/2 Std. bei 180°C)

10 5.2 Herstellung der grauen Pigmentpaste (P2)

5.2.1 Herstellung einer Reibharzlösung mit Sulfoniumgruppen

Es wird eine organisch-wässrige Sulfoniumreibharzlösung hergestellt, indem man in
15 der ersten Stufe in einem Edelstahlreaktionsgefäß 2632 Teile Bisphenol-A-
diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) 188 g/eq), 985 Teile Bisphenol-A,
95 Teile Nonylphenol in Gegenwart von 1 Teilen Triphenylphosphin bei 130°C bis
zu einem EEW von 760 g/eq reagieren läßt. Während des Abkühlens wird mit 996
Teilen 2-Butoxypropanol die Temperatur auf 80°C abgesenkt.

20

Anschließend werden 603 Teile Thiodiethanol (50%ig in Wasser) zugegeben und 15
min gerührt. Nach Zugabe von 661 Teilen Dimethylolpropionsäure und 152 Teilen
entionisierten Wassers wird die Säurezahl bestimmt.

25 Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die Säurezahl kleiner 5 ist (mg KOH pro g
Feststoff). Dann werden 10541 Teile entionisiertes Wasser stufenweise zugegeben.

Man erhält so eine 28%ige wässrig-organische Harzlösung (Festkörper bei 130°C,
60min : 28,0%).

Die Harzlösung wird in direkter Form zur Pastenherstellung eingesetzt.

5 **5.2.2 Herstellung einer Reibharzlösung mit quarternären Ammoniumgruppen**

Zuerst werden in einem Reaktor 2040 Teile Dimethylethanolamin mit 7507 Teilen 2-Ethylhexanol-mono-urethan des Toluylendiisocyanates (90%ig) versetzt, so daß die Temperatur 70°C nicht übersteigt. Dann wird mit 2199 Teilen Butylglykol angelöst
10 und 2751 Teile Milchsäure (88%ig), sowie 2170 Teile entionisiertes Wasser zugegeben. Die Temperatur steigt auf 90°C. Nach 3 Stunden wird das Reaktionsprodukt, welches als Quaternisierungsreagenz nachfolgend dient, abgelassen.

15 Es wird eine organisch-wässrige Reibharzlösung mit quarternären Ammoniumgruppen hergestellt, indem man in der ersten Stufe in einem Edelstahlreaktionsgefäß 3512 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) 188 g/eq), 1365 Teile Bisphenol-A, 128 Teile Xylol bei 130°C in Gegenwart von 4 Teilen Triphenylphosphin bis zu einem EEW von 740
20 g/eq reagieren läßt. Dabei wird während der Reaktion die Temperatur auf 180°C gesteigert. Es wird gekühlt und bei 125°C werden 1947 Teile 2-Ethylhexanol-mono-urethan des Toluylendiisocyanates (90%ig) zugegeben. Die Temperatur wird ca. 2 Stunden gehalten, bis keine Isocyanatgruppen mehr durch IR nachweisbar sind. Nach Anlösen mit 4893 Teilen Butylglykol wird eine Temperatur von 75°C eingestellt und
25 3198 Teile des oben beschriebenen Quaternisierungsreagenz zugegeben.

Wenn die Säurezahl kleiner 1 ist (mg KOH pro g Feststoff), wird mit 1457 Teilen Butylglykol angelöst.

Man erhält so eine 56%ige Harzlösung (Festkörper bei 130°C, 60min: 56,0%).

Die Harzlösung wird in direkter Form zur Pastenherstellung eingesetzt.

5

5.2.3 Herstellung der Pigmentpaste

Dazu werden zunächst 1863 Teile Wasser und 4119 Teile der vorstehend beschriebenen Reibharzlösung mit Sulfoniumgruppen (Pkt. 5.2.1) und 422 Teile der
10 vorstehenden Reibharzlösung mit quarternären Ammoniumgruppen (Pkt. 5.2.2) vorgemischt. Nun werden 728 Teile Aluminium-Hydro-Silikat ASP 200 (Fa. Langer & Co. / Deutschland), 185 Teile Ruß, 6142 Teile Titandioxid TI-PURE® R 900 (Fa. DuPont, USA) und 3639 Teile Di-n-butylzinnoxid zugegeben. Die Mischung wird 30 min lang unter einem schnellaufenden DissolVERRührwerk vordispersiert.
15 Anschließend wird die Mischung in einer Laborkleinmühle (Motor Mini Mill, Fa. Eiger Engineering Ltd., Great Britain) während 1 bis 1,5 h bis zu einer Hegmann-Feinheit von kleiner/gleich 12 µm dispersiert und mit weiterem Wasser auf Festkörper eingestellt.

20 Es wird eine entmischungsstabile Pigmentpaste (P2) erhalten.
Feststoffgehalt: 61,5 % (1/2 Std. bei 180°C)

6. Herstellung erfindungsgemäßer Elektrottauchlacke (ETL)

25

Die Anteile der Komponenten in den Elektrottauchlackbädern sind in Tab. 1, 2 und 3 aufgeführt. Es resultieren pigmentfreie und pigmentierte Elektrottauchlackbäder (ETL).

Diese Elektrotauchlacke bestehen aus Mischungen jeweils einer wässrigen Dispersion (A/B) und deionisiertem Wasser. Zu den so entstandenen Mischungen wird in den ausgewiesenen Fällen Pigmentpaste (P) unter Rühren zugesetzt.

- 5 Die Einarbeitung der wässrigen Lösungen von Polyvinylalkohol(co)polymeren (D) kann durch Zugabe zur Bindemitteldispersion (A/B) oder Pigmentpaste (P) unter Rühren erfolgen, bzw. durch nachträgliche Zugabe zur Bindemittel-Pasten-Mischung, wie im vorliegendem Fall.

10

Tab. 1:

Grau pigmentierte Elektrotauchlacke auf Basis der Bindemittel-Dispersion (A/B1) und der Pigmentpaste (P1)

15	Elektrotauchlack	Vergleichsversuch		
		V1	Beispiel 1	Beispiel 2
	Polyvinylalkohol-			
	(co)polymer 1)	0 ppm 1)	600 ppm 1)	600 ppm 1)
20	Gewichtsanteile			
	(Teile)			
	Bindemittel-Disp. (A/B1)	491	491	491
	Pigmentpaste (P1)	120	120	120
	Deion. Wasser	389	377	377
25	Lsg des Polyvinyl-			
	Alkohol(co)polym. (D1)		12	
	(D2)			12
	SUMME	1000	1000	1000

- 1) Gehalt an Polyvinylalkohol(co)polymer (D) im Elektrottauchlackbad in ppm
bezogen auf Masse Elektrottauchlackbad

5

Tab. 2:

Unpigmentierte Elektrottauchlacke (Klarlack) auf Basis der Bindemittel-Dispersion (A/B2)

10	Elektrottauchlack	Vergleichsversuch		
		V2	Beispiel 3	Beispiel 4
	Polyvinylalkohol- (co)polymer 1)	0 ppm 1)	1500 ppm 1)	600 ppm 1)
	Gewichtsanteile			
15	(Teile)			
	Bindemittel-Disp.(A/B2)	498	498	498
	Deion. Wasser	502	462	462
	Lsg des Polyvinyl- Alkohol(co)polym. (D1)		40	
20	(D2)			40
	SUMME	1000	1000	1000

- 1) Gehalt an Polyvinylalkohol-Copolymer im Elektrottauchlackbad in ppm
25 bezogen auf Masse Elektrottauchlackbad

Tab. 3:

Grau pigmentierte Elektrottauchlacke auf Basis der Bindemittel-Dispersion

(A/B3) und der Pigmentpaste (P2)

	Elektrotauchlack	Vergleichsversuch		
		V3	Beispiel 5	Beispiel 6
5	Polyvinylalkohol- Copolymer 1) Gewichtsanteile (Teile)	0 ppm 1)	600 ppm 1)	600 ppm 1)
	Bindemittel-Disp.(A/B3)	416	416	416
10	Pigmentpaste (P2)	105	105	105
	Deion. Wasser	479	467	467
	Lsg des Polyvinyl- Alkohol(co)polym. (D1)		12	
	(D2)			12
15	SUMME	1000	1000	1000

1) Gehalt an Polyvinylalkohol(co)polymer (D) im Elektrotauchlackbad in ppm
bezogen auf Masse Elektrotauchlackbad

20

7. Abscheidung erfindungsgemäßer Elektrotauchlacke

Nach 5 Tagen Alterung bei Raumtemperatur wird auf einer kathodisch geschalteten
25 Stahlprüftafel mit 150 ohm Vorwiderstand abgeschieden.

Zu diesen Zweck wurden wassergespülte, zinkphosphatierte Stahlprüftafeln der Fa.
Chemetall 3) (Bo26 W OC) verwendet. Die Abscheidezeit beträgt 2 min bei einer
Badtemperatur von 32°C. Die Abscheidespannung wurde so gewählt, daß eine

Schichtdicke des eingebrannten Lackfilms von ca. 20 μm resultiert.

Der abgeschiedene Lackfilm wird mit deionisiertem Wasser abgespült und 20 min lang bei 180°C eingebrannt. Die so erhaltenen eingebrannten Lackfilme wurden
5 geprüft.

Die Prüfergebnisse können den Tabellen 4 und 5 entnommen werden.

10 7.1 Ergebnis der Abscheidungen

Als Vergleichsbeispiele wurden kathodisch abscheidbare Elektrotacklackbäder ohne Zusätze von Polyvinylalkohol(co)polymeren abgeschieden (siehe auch Pkt. 6., Tab. 1-3).

15

Die angegebenen Schichtdicken verstehen sich als Trockenfilmschichtdicken.

Tab. 4:

Prüfergebnisse von Elektrotacklackbäder auf Basis der Bindemittel-
20 **Dispersionen (A/B1) und (A/B2)* mit und ohne Pigmentpaste (P1)**

*) Hinweis: (A/B2) entspricht (A/B1) mit einem Katalysatorzusatz von Bismutcarboxylat (s. Pkt. 3.2)

25 Elektrotacklackbäder	Grau		Unpigmentiert	
	pigmentiert		(Klarlack)	
Beispiele (s. Pkt. 6; Tab.1 u.2)	V1	1 2	V2	3 4
Bindemittel-Dispersion	(A/B1)	dito dito	(A/B2)*	dito
dito				

	Pigmentpaste	(P1)	dito	dito	-	-	-
	PVAI-CP -Lösung (1)	-	(D1)	(D2)	-	(D1)	
	(D2)						
5	Geh. PVAI-Copolym.						
	im Bad (2), ppm	0	600	600	0	2000	
	2000						
	Abscheidung						
10	auf zinkphosphat. Stahlprüft. (3)						
	Schichtdicke, μm	20,7	20,9	20,2	20,6	19,2	
	19,3						
	Spannung, V	300	310	300	320	320	
	320						
15							
	Elektrische Gütezahl (4) als Maß						
	für die Kantenbedeckung, %	6	100	97	8	88	73
	Verlauf (5)	2	3	3	2	2	3
20	Korrosionsschutz nach 10						
	Zyklus Klimawechseltest (6)						
	Unterwanderung am Ritz, mm (7)	2,3	2,1	2,1	2,3	2,1	2,3
	Flächenrost (8)	1	1	1	1	1	1
	Kantenrost (9)	3	1	1	4	1	2
25							
	Korrosionsschutz nach Kantenbe-						
	schichtungsprüfung der Ford-Prüf-						
	methode BI 127-01 (10)						

Zahl der Rostpunkte auf einer
Klingenscheide (10)

>80 19 21 >80 29 35

Ölspritzerverträglichkeit (11)

5 nach BASF-Prüfmethode MEB0123A

Verkraterte Fläche pro Gesamtfl:

in % (11) >80 ≤10 ≤10 >80 ≤10

≤10

10

Tab. 5:

**Prüfergebnisse von Elektrottauchlackbäder auf Basis der Bindemittel-Dispersion
(A/B3) mit Pigmentpaste (P2)**

15 Elektrottauchlackbäder

Grau

pigmentiert

Beispiele (s. Pkt. 6; Tab.3)

V3 5 6

Bindemittel-Dispersion

(A/B3) dito dito

Pigmentpaste

(P2) dito dito

20 PVAI-CP-Lösung (1)

- (D1) (D2)

Gehalt PVAI-Copolym. im Bad (2) in ppm

0 600 600

Abscheidung

25 auf zinkphosphatierten Stahlprüftafeln (3)

Schichtdicke in µm

20,2 19,9 20,3

Spannung in V

310 310 310

Elektrische Gütezahl (4) als Maß

für die Kantenbedeckung in %	12	99	95
Verlauf (5)	2	3	3

Korrosionsschutz

- 5 nach 10 Zyklen Klimawechseltest (6)

Unterwanderung am Ritz in mm (7)	2,6	2,4	2,4
Flächenrost (8)	1	1	1
Kantenrost (9)	3	1	1

- 10 Korrosionsschutz nach Kantenbeschichtungsprüfung
der Ford-Prüfmethode BI 127-01 (10)

Zahl der Rostpunkte auf einer Klingenscheide (10)	>80	22	24
---	-----	----	----

Ölspritzerverträglichkeit (11) nach BASF-

- 15 Prüfmethode MEB0123A

Verkraterte Fläche pro Gesamtfläche in % (11)	>80	≤10	≤10
---	-----	-----	-----

- (1) PVAI-CP: Polyvinylalkohol -Copolymer
20 PVAI-CP-Lösung: Polyvinylalkohol -Copolymer -Lösung
(Herstellung s. Pkt.4)

- (2) PVAI-Copolymer (Polyvinylalkohol -Copolymer) :
Gehalt als Festkörper bezogen auf Elektrotauchlackbad in ppm (s.
25 auch Pkt. 6, Tab. 1 und 2).

- (3) 2 min Abscheidung bei 32°C auf Bo26 W60 OC Stahlprüftafel
(wassergespülte, zinkphosphatierten Stahlprüftafel; Wasserspülung
pH=6,0 ; Fa. Chemetall)

- (4) Diese Zahl wird ermittelt, indem eine Spannung von 50 – 1.000V an die beschichtete Kante gelegt und die Isolierwirkung gegen Durchschlag bestimmt wird. Als Prüftafeln werden wiederum wassergespülte, zinkphosphatierte Stahlprüftafel (3) eingesetzt und an der 90°-Kante gemessen. Je höher die elektrische Gütezahl ist (max. 100), desto höher ist die Isolierwirkung. Je höher die Isolierwirkung ist desto besser ist die Kante mit einem Elektrotacklackfilm beschichtet.
- (5) 1 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert
- (6) 10 Zyklen Klimawechseltest nach VDA:
- (7) Unterwanderung [mm] = (Gesamtunterwanderung [mm] - Ritzstärke [mm]) : 2
- (8) 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert
- (9) 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert
- (10) Beschichtete, phosphatierte Messerklingen mit einer speziellen 38° - Schneidengeometrie (Embee-Klinge No. 172; Fa. Embee Corp., USA) werden einem 168-stündigem Salzsprühtest (Ford-Prüfmethode BI 103-01) unterzogen, wobei nach dem Test die Zahl der auftretenden Rostpunkte auf der Messerscheide beurteilt werden. Je geringer die Zahl der Rostpunkte ist, um so besser ist der Kantenschutz.
- (11) Testmethode bezüglich Ölspritzerverträglichkeit MEB0123A der

Patentansprüche:

1. Verwendung eines wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wäßrigen Elektrotauchlackbädern.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polyvinylalkohol(co)polymer ein Copolymer aus Vinylalkohol und ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Vinylacetat, Vinylacetal, Ethylen und/oder Propylen.
10
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polyvinylalkohol(co)polymer einen Vinylalkohol-Anteil von 50 bis 99,9, vorzugsweise 60 bis 99,9, besonders bevorzugt 70 bis 99 und insbesondere 80 bis 99 Mol-%, aufweist.
15
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die gewichtsmittlere Molekularmasse des Polyvinylalkohol(co)polymeren 10.000 bis 500.000, vorzugsweise 15.000 bis 320.000 und insbesondere 20.000 bis 300.000 Dalton, beträgt.
20
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Anteil an Polyvinylalkohol(co)polymer in dem Elektrotauchlackbad 2 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 20 bis 5000 ppm und insbesondere 300 bis 1500 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrotauchbades, beträgt.
25

6. Wäßriges Elektrotauchlackbad enthaltend
- (A) ein kathodisch oder anodisch abscheidbares Bindemittel,
- 5 (B) optional ein Vernetzungsmittel,
- (C) optional lackübliche Zusatzstoffe sowie
- (D) ein gelöstes Polyvinylalkohol(co)polymer gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5.
- 10
7. Verfahren zum Lackieren elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem
- (1) das elektrisch leitfähige Substrat in ein Elektrotauchlackbad gemäß Anspruch 6 getaucht wird,
- (2) das Substrat als Kathode oder Anode geschaltet wird,
- 15 (3) durch Gleichstrom ein Film auf dem Substrat abgeschieden wird,
- (4) das lackierte Substrat aus dem Elektrotauchlackbad entfernt wird,
- (5) der abgeschiedene Lackfilm eingebrannt wird und,
- (6) optional, anschließend an die Stufe (5) ein Füller und/oder ein Steinschlagschutzlack und ein Unidecklack oder alternativ ein Basislack und Klarlack appliziert und eingebrannt werden, wobei der Basislack und
- 20 der Klarlack insbesondere nach dem Naß-in-naß-Verfahren appliziert und eingebrannt werden.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von
5 Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wäßrigen Elektrotauchlackbädern, Elektrotauchlackbäder mit einem Polyvinylalkohol(co)polymer sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines elektrisch leitfähigen Substrats.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. :

U.S. National Serial No. :

Filed :

PCT International Application No. : PCT/EP00/06035

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, Susan POTTS BA ACIS

Director to RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare:

That the translator responsible for the attached translation is knowledgeable in the German language in which the below identified international application was filed, and that, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, the English translation of the international application No. PCT/EP00/06035 is a true and complete translation of the above identified international application as filed.

I hereby declare that all the statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application issued thereon.

Date: November 27, 2001

Signature of Director :



For and on behalf of RWS Group plc

Post Office Address :

Europa House, Marsham Way,
Gerrards Cross, Buckinghamshire,
England.

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 27 JUL 2001

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T16



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT99184PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06035	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D5/44		
Anmelder BASF COATINGS AG		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Clement, S Tel. Nr. +49 89 2399 8512 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-45 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-7 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06035

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-7
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-7
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Zu Punkt V:

Neuheit

Die US-A-4,512,861 beschreibt ein Verfahren zum Beschichten von elektrisch leitfähigen Substraten mit einem filmbildenden Material, in dem in einem ersten Schritt die Substrate in eine Dispersion, die das filmbildende Material enthalten, getaucht wird. Die Dispersion enthält eine chemische Einheit, die als weiterer Bestandteil der Dispersion mit nichtionischen, hydrophilen Einheiten eines separaten, oberflächenaktiven Bestandteils der Dispersion (z.B. zumindest teilweise hydriertes Polyvinylacetat) wechselwirken (Ansprüche 1-4, Spalte 2, Zeilen 14-24; Spalte 3, Zeilen 42-52; Spalte 4, Zeilen 13-24; Spalte 5, Zeilen 44-54).

Die unabhängigen Ansprüche 1, 6 und 7 sind demnach nicht neu gegenüber der US'861.

Ein Neuheitseinwand wird auch gegenüber der

US-A-4,134,866 (s. Zusammenfassung in Verbindung mit Spalte 7, Zeilen 27-34 und 53-55) und gegenüber der

US-A-0 3,882,008 (s. Zusammenfassung in Verbindung mit Spalte 4, Zeilen 66 bis Spalte 5, 1. Absatz)

erhoben (Art. 33 (2) PCT).

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die Erfordernisse nach Art. 33 (4) PCT sind erfüllt.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT99184PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06035	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/06/2000
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/06/1999
Anmelder BASF COATINGS AG	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09D5/44 C25D13/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08L C09D C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 512 861 A (ICI) 23. April 1985 (1985-04-23) Spalte 4, Zeile 13-23 Spalte 4, Zeile 59-63 Spalte 5, Zeile 44-54; Ansprüche 1-5 ---	1-7
X	US 4 134 866 A (KANSAI PAINT) 16. Januar 1979 (1979-01-16) Zusammenfassung Spalte 7, Zeile 27-33 ---	1,4
X	US 3 882 008 A (NIPPON SODA K.K.) 6. Mai 1975 (1975-05-06) Zusammenfassung Spalte 4, Zeile 67 -Spalte 5, Zeile 5 --- -/--	1,4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 18 379 A (BASF LACKE + FARBEN) 13. November 1997 (1997-11-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1,6,7
A	DE 43 03 787 C (HERBERTS) 24. März 1994 (1994-03-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/06035

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4512861	A	23-04-1985	AT 6942 T	15-04-1984
			AU 533498 B	01-12-1983
			AU 5570280 A	04-09-1980
			BR 8001123 A	04-11-1980
			CA 1139030 A	04-01-1983
			CS 214823 B	25-06-1982
			DE 3067308 D	10-05-1984
			DK 83480 A	28-08-1980
			EP 0015655 A	17-09-1980
			ES 488991 D	01-04-1981
			ES 8104444 A	01-07-1981
			GB 2047273 A,B	26-11-1980
			IE 49403 B	02-10-1985
			JP 1419299 C	14-01-1988
			JP 55120673 A	17-09-1980
			JP 62026679 B	10-06-1987
			MX 151226 A	15-10-1984
			NZ 192861 A	30-03-1982
			ZA 8000802 A	28-01-1981
			ZW 3580 A	16-09-1981
<hr/>				
US 4134866	A	16-01-1979	NONE	
<hr/>				
US 3882008	A	06-05-1975	DE 1669239 A	29-04-1971
			GB 1174638 A	17-12-1969
<hr/>				
DE 19618379	A	13-11-1997	BR 9709221 A	10-08-1999
			CN 1221435 A	30-06-1999
			WO 9742254 A	13-11-1997
			EP 0897408 A	24-02-1999
<hr/>				
DE 4303787	C	24-03-1994	NONE	
<hr/>				